



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 8/38, C08L 61/06, C08F 4/40, C08G 81/02, C08L 57/10, C08F 4/10, 8/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/15683</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日(23.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05004</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月14日(14.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/260195 1998年9月14日(14.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CURABLE COMPOSITIONS</p> <p>(54)発明の名称 硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract A thermosetting composition which gives a cured phenolic resin having flexibility. The composition comprises (A) a vinyl polymer whose main chain has at least one terminal phenolic group and (B) a phenolic resin. Also provided are: a polymer produced by reacting (A) the vinyl polymer with (C) an aldehyde compound; and a thermosetting composition containing the polymer.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

可とう性を有するフェノール樹脂硬化物を与える熱硬化性組成物を提供する。

(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、
B) フェノール樹脂とを含有する熱硬化性組成物。

(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、
C) アルデヒド系化合物とを反応させることにより製造される重合体、及び、これ
れを含有する熱硬化性組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SV スウエーデン
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GN ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GM ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	

明 細 書

硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、フェノール樹脂系の熱硬化性組成物に関する。

背景技術

従来、フェノール樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層品などの
10 幅広い用途に使用されているが、これらの用途に共通する問題として、硬化物が
脆いという弱点がある。

末端に架橋性官能基を有する重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることにより架橋し、ゴム弾性に優れた硬化物を与えることが知られている。このような、官能基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド等のポ
15 リエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、あるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に
20 用いられているが、イオン重合や縮重合で得られる重合体が主であり、末端に官能基を有するビニル系重合体、特に官能基としてフェノール基を有するビニル系重合体は、ほとんど実用化されていない。

本発明は、上記現状に鑑み、可とう性を有する硬化物を与えうるフェノール樹脂系熱硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

25 発明の要約

すなわち第一の本発明は、(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、(B) フェノール樹脂とを含有する熱硬化性組成物、あるいは、これを硬化させて得られる成型体である。

第二の本発明は、(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニ

ル系重合体と、(C) アルデヒド系化合物とを反応させることにより製造される重合体；これを含む熱硬化性組成物；あるいは、これを硬化させて得られる成形体である。

以下に本発明を詳述する。

5

発明の詳細な開示

まず第一の本発明について説明する。

(A) 成分のフェノール基を有するビニル系重合体について

本発明におけるフェノール基とは一般式 (1) に示す基である。

10 $-Ar-OH$ (1)

(式中、Arは無置換の、あるいは置換基を有する芳香環である。)

フェノール基のフェノール性水酸基は、重合体にたいしてオルト位、メタ位、パラ位に存在することが可能であるが、パラ位に存在することが特に好ましい。

フェノール基はビニル系重合体同士が架橋して硬化物を与えるという点から分子内に少なくとも1個必要であるが、1分子当たり平均1.1～4個が好ましい。

また、フェノール基は、ゴム弾性の点から、分子鎖の末端に存在するものであるが、側鎖にも存在してよい。

フェノール基を有するビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸-n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-tert-ブチル、(メタ) アクリル酸-n-ペンチル、(メタ) アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-n-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキ

シエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸を表す。

上記のモノマーの中で（メタ）アクリル酸系モノマー又はスチレン系モノマーを重合してなる主鎖が好ましい。より好ましくは（メタ）アクリル酸エステルモノマーであり、アクリル酸エステルモノマーが更に好ましい。また、（メタ）アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた（メタ）

5) アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。

フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、

10 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

15

フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体の数平均分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

20 フェノール基を有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易性の点から、ラジカル重合法が好ましい。

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

25

「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマ

一をかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体 (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943

頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュ
ルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示
されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロ
ゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (5
Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

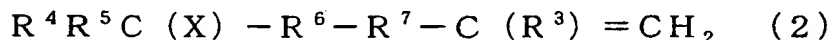
「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化
スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重
合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特
徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や
10 触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の
製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば
Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサ
エティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、
15 マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、
7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、
WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、
28巻、1721頁などが挙げられる。

20 重合に用いられる開始剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ハロゲ
ン化物、特に、活性化された有機ハロゲン化物 (例えば、 α 位にハロゲンを有す
るエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲ
ン化スルホニル化合物等が挙げられる。これらの化合物を開始剤として用いた場
合には、重合体末端にハロゲンを有するビニル系重合体を得ることができる。こ
25 の末端ハロゲンを後述の方法により変換することによって末端にアルケニル基を
有するビニル系重合体を得ることができる。このような開始剤を具体的に例示す
れば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ (式中、 C_6H_5 は、フェニル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素
を表す。) ; $R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO$

- $_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ (式中、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) ; $R^1-C_6H_4-SO_2X$ (5 式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) 等が挙げられる。

開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。この場合、一方の主鎖
10 末端には前記開始剤に含まれる官能基に由来する官能基を有し、他方の末端にはハロゲンを有する重合体が製造される。上記の官能基としてアルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基等が挙げられる。

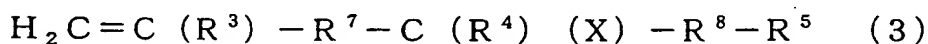
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式
15 (2) に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20の1価のアリール基、または炭素数7～20の1価のアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、
20 $C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$, $m-$, $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。
25

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



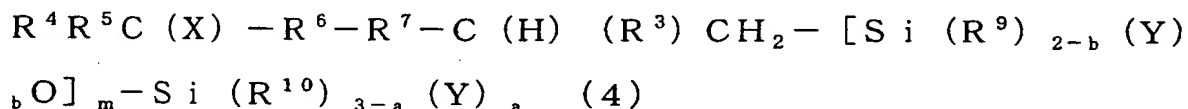
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 は上記に同じ。 R^8 は、直接結合、 $-C(O)O-$

(エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、*o*-, *m*-, *p*-フェニレン基を表す。Xは上記に同じ。)

- R⁷は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

- 10 アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、
o-, *m*-, *p*-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、
o-, *m*-, *p*-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

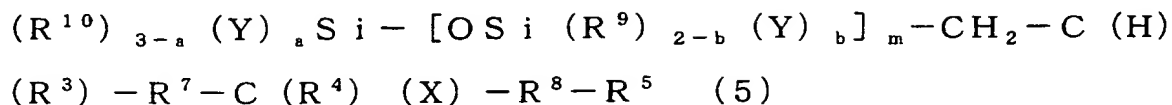
- 15 架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



- (式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、Xは上記に同じ、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R'₃SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であっててもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R⁹またはR¹⁰が2個以上存在するとき、それらは同一であっててもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であっててもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする)

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示

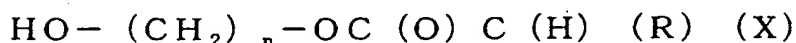
される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に

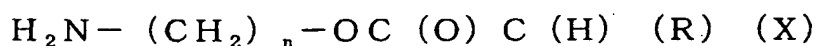
5 同じ)

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

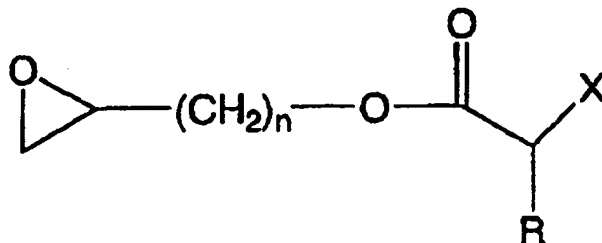
アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



15 (上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

20

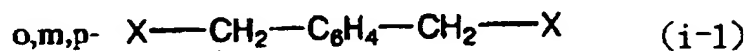


25 (上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

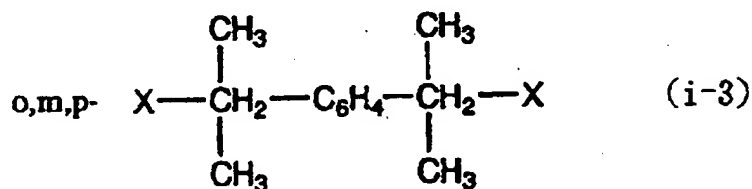
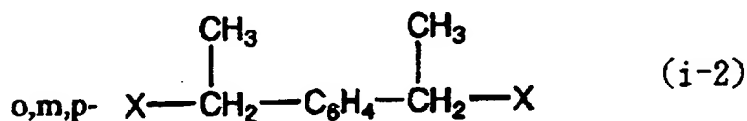
さらに、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うこともできる。このような場合、ハ

ロゲンを1分子内に2つ以上有するビニル系重合体が製造される。

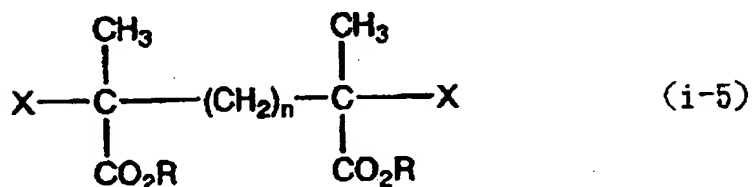
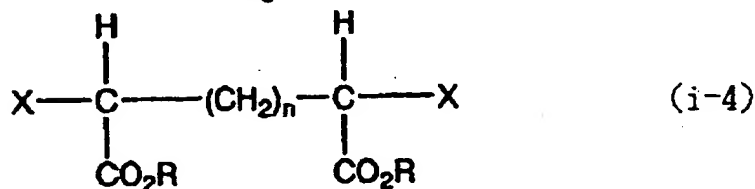
上記の2つの開始点を有する開始剤を具体的に例示すれば、



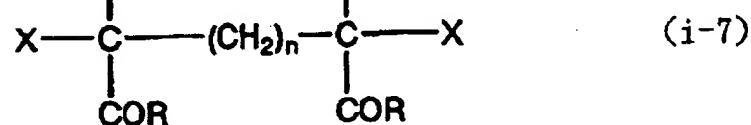
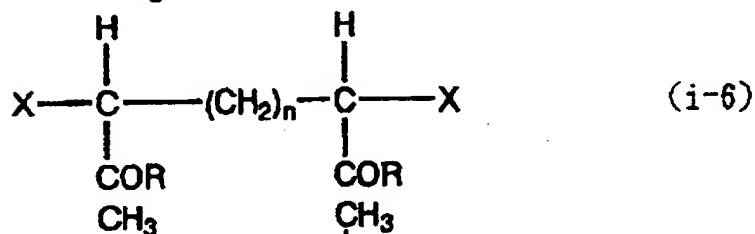
5



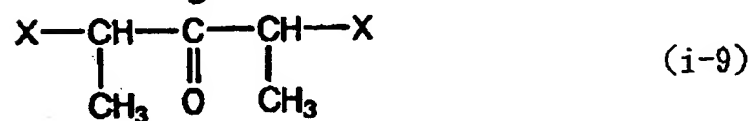
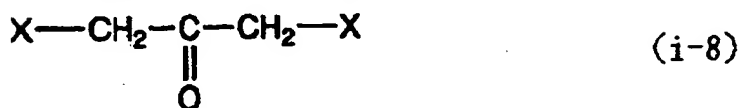
10



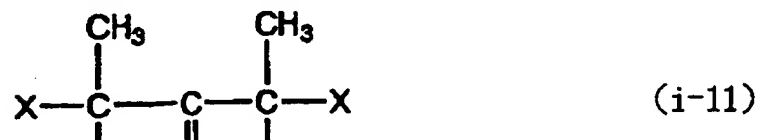
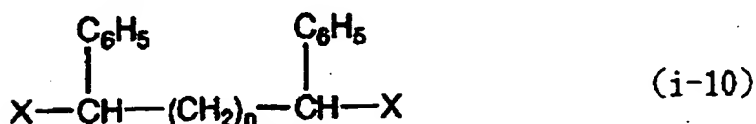
15



20

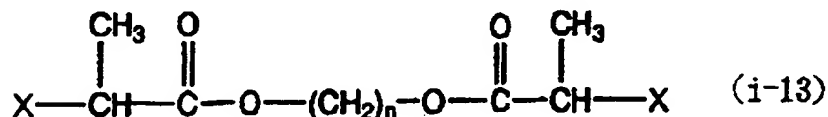
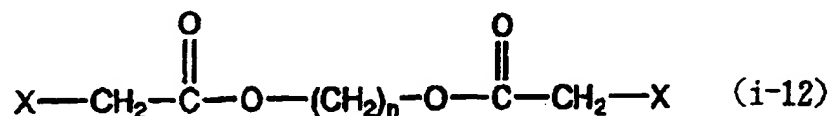


25

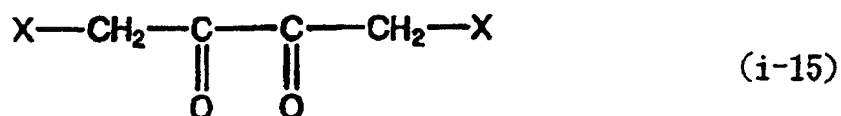
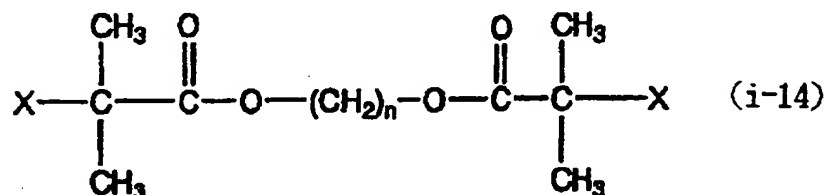


(式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、0～20の整数を表す。) ;

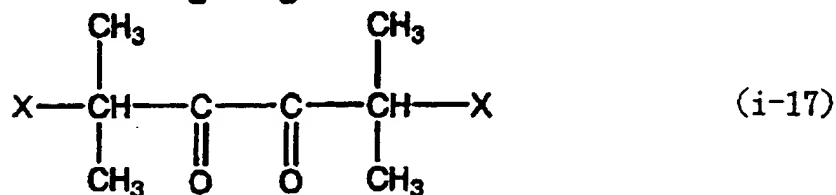
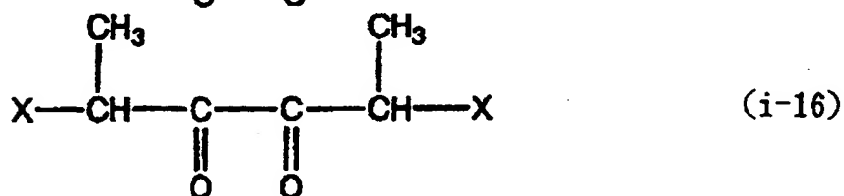
5



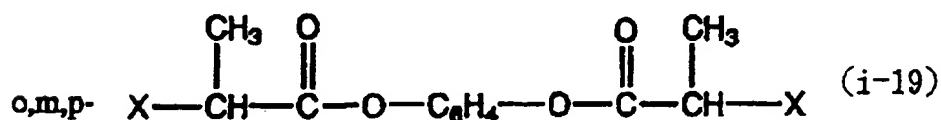
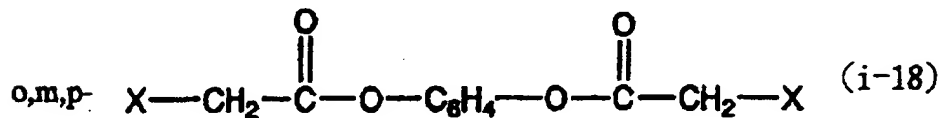
10



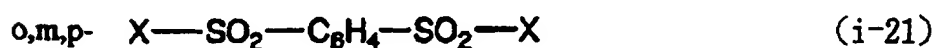
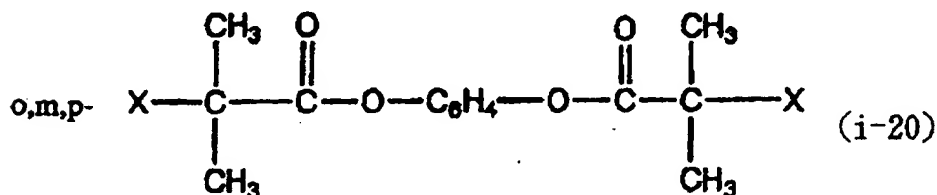
15



20



25



(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。C

${}_6\text{H}_4$ は、フェニレン基を表す。)等が挙げられる。

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体を用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、
5 2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペン
10 タメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン
15 錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

20 上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の
25 ケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を

混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

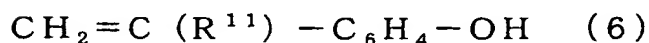
- 5 フェノール基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体に直接フェノール基を導入する方法。

- (B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンを
10 をフェノール基含有官能基に置換する方法。

上記合成法(A)の重合体に直接フェノール基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)～(A-b)の方法などを挙げることができる。

- (A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定の
15 ビニル系モノマーとともに、下記一般式(6)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



(式中、R¹¹は水素又は炭素数1～10の有機基。)

- 一般式(6)に示される化合物の具体例としては、特に限定されないが、ビニ
20 ルフェノールが好ましい。

フェノール基が反応に影響を及ぼす場合には、フェノール基が適当な基で保護されていてもよい。このような化合物としては、例えばp-tertブトキシスチレン等の、アルコキシスチレン系モノマーが挙げられる。

- なお、上記重合性のアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物を反応
25 させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

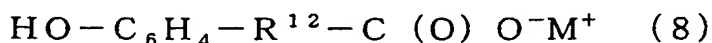
(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合

性の低いアルケニル基およびフェノール基を併せ持つ化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、例えば、アリルフエノール、アリロキシフェノール等が挙げられる。フェノール基が反応に影響を及ぼす場合には、フェノール基が適当な基で保護されていてもよい。

- 5 上記合成法 (A) の重合体に直接フェノール基を導入することによる、フェノール基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるフェノール基の制御がより容易である点から (A-b) の方法が好ましい。

- 10 上記合成法 (B) におけるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをフェノール基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、例えば、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば (7)、(8) に示されるようなオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法が挙げられる。



(式中、 R^{12} は直接結合またはエーテル結合を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基、 M^+ はアルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオン。)

- 20 使用されるオキシアニオンとしてはフェノール基含有カルボキシレートアニオンがより好ましい。

上記一般式 (7)、(8) のオキシアニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

この前駆化合物としては例えば、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン；ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。

- 25 アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4 級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

塩基性化合物としては以下のような化合物：

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等、が挙げられる。塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

上記のオキシアニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶

媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

5 上述の反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては、特に限定されないが、例として、ラジカル重合において特開平4－132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法（連鎖移動剤法）；反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として
10 ビニル系モノマーをラジカル重合する方法（原子移動ラジカル重合法）；等が挙げられる。前述の2つの方法により得られる重合体はいずれも末端に炭素－ハロゲン結合を有するため、フェノール基を末端に有するビニル系重合体を得る方法として好ましいが、分子量、分子量分布等のコントロールが容易である点から、後者の原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

15 (B) 成分のフェノール樹脂について

(B) 成分のフェノール樹脂としては従来公知のものであってよい。具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（例えばカシューオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど）などのフェノール系化合物と、ホルマリン、パラホルムアル
20 デヒドなどのアルデヒド系化合物との縮合反応により得られるレゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂、あるいは前記フェノール系化合物とアルデヒドとの反応の際に、アンモニアやアミン系化合物を触媒として縮合させて得られる窒素原子を含むフェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

25 フェノール末端ビニル系重合体（A）とフェノール樹脂（B）の混合割合としては特に限定されず、得られる硬化物の用途によって調節することができる。一般的には（A）成分と（B）成分の配合割合は特に限定されないが、0.01～0.99であり、好ましくは0.05～0.95である。例えば、従来のフェノール樹脂硬化物の耐衝撃性、可とう性、強靱性、剥離強度などを改善する場合は、

フェノール樹脂（Ｂ）に対してフェノール末端ビニル系重合体（Ａ）を少量添加すればよい。また、硬化物の強度を改善する場合は、フェノール樹脂（Ｂ）の量を増加させればよい。本発明の熱硬化性組成物はゴム弾性に優れた硬化物を与えるが、両成分の配合割合に応じて、ゴム状の硬化物から樹脂状の硬化物まで幅広く作成することができる。

なお、フェノール樹脂（Ｂ）としてノボラック型のものを使用する場合には、硬化に際してアルデヒド系化合物などの硬化剤を使用することが好ましい。アルデヒド系化合物としては後述するもの等を使用することができる。

本発明の熱硬化性組成物には、各種フィラー、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などが必要に応じて添加されてよい。

例えば添加剤としてフィラーを使用する場合には、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土などフェノール樹脂に一般に使用されているフィラー類が好適に使用されてよい。また、その他のフィラーであるヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウムなどを使用してもよい。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

得られる硬化物の性状は、（Ａ）成分であるフェノール末端ビニル系重合体の主鎖骨格や分子量にも依存し、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

熱硬化性組成物の成形方法には特に限定はないが、硬化物がゴム状を示す場合には、ゴム系液状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましい。このような方法で成形すると強度などの改善された接着剤、シール材、ゴム成形品、ゴム状発泡体などが得られる。一方、硬化物が樹脂状を示す場合には、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法などのフェノール樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましい。以上のような方法で製造される成形体も第一の本発明の１つを構成する。

本発明の熱硬化性組成物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、

フィルム、ガスケット、合板、積層品、各種成形材料、人工大理石、銅張積層板、強化木、フェノール樹脂系フォーム、ファイバーボード又はパーティクルボード用の結合剤、シェルモールド用粘結剤、ブレーキライニング用結合剤、ガラス繊維用結合剤等である。

5

次に第二の本発明について説明する。

第二の本発明である重合体は、(A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、(C) アルデヒド系化合物とを縮合反応させることにより得られるレゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂構造を末端に有するビニル系重合体である。ここでフェノール末端ビニル系重合体(A)は上述したものと同一である。

本発明におけるアルデヒド系化合物(C)は特に限定されず、従来のフェノール樹脂の原料に使用されるアルデヒド系化合物が全て好適に使用される。

本発明におけるアルデヒド系化合物は、フェノール樹脂を用いる当業者が、アルデヒド類として認識する一群の化合物を意味するものである。

アルデヒド系化合物としては、例えば、プラスチック技術全書15、フェノール樹脂(上中著、工業調査会)、30ページで「アルデヒド類」として書かれているような、ホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド、サリチルアルデヒド等を挙げることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒド系化合物としては、ホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。ホルムアルデヒドは通常ホルマリンとして用いられる。ヘキサメチレンテトラミンは、特にノボラックフェノール樹脂の硬化剤として多用されているが、ホルムアルデヒドと類似の反応機構により、硬化反応系中では架橋剤として作用する。

フェノール基末端ビニル系重合体(A)とアルデヒド系化合物(C)の使用割合は特に限定されず、重合体に要求される性能に応じて適宜設定することが可能であるが、一般的には重合体(A)のフェノール基1個に対してアルデヒド系化合物が0.3~10個となるような割合が好ましく、より好ましい割合としては

0. 6～5. 0個である。

第二の本発明の重合体は（A）成分と（C）成分を縮合させて得られるものであるが、必要ならば、触媒、溶剤等を添加して反応を行ってもよい。

触媒としては従来公知なフェノール樹脂の製造に使用されるもの全てが好適に使用される。通常は無機および有機の酸、アルカリであり、具体例としては：
5 塩酸、シュウ酸、ギ酸、酢酸、オルトリン酸、酪酸、乳酸、硼酸、パラトルオールスルホン酸、ベンゾールスルホン酸、苛性ソーダ、苛性カリ、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、水酸化カルシウム等が挙げられる。アンモニアやアミン系化合物を触媒として用
10 いると窒素原子を含むフェノール樹脂が得られる。

溶剤としては特に限定されず、一般的なものを使用されてよいが、メタノール等のアルコール類が好ましい。また、用途によってはキシレン、トルエン、メチルエチルケトンなども使用されてよい。これらの溶媒は単独で使用されてもよく、2種以上混合して使用されてもよい。

15 更には、フェノール系化合物（（D）成分）を混合して上記縮合反応を行ってもよい。（D）成分としては特に限定されないが、従来公知なフェノール樹脂の製造に使用されるものが全て好適に使用されてよい。具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（例えばカシューオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノール
20 など）などのフェノール系化合物が挙げられる。（A）成分と（D）成分の混合割合を調節することによって、様々な形態の新規なフェノール樹脂を幅広く作成することができる。

第二の本発明の重合体を得るための縮合反応の条件としては、従来公知のフェノール樹脂を製造するための反応条件であってよいが、特に（A）成分として分子内に2個以上のフェノール基を有するものを使用する場合には、縮合反応が進行するにつれゲル化しやすくなるので、反応温度、反応時間を適宜調整する必要がある。
25

第二の本発明の重合体は、これを含有する熱硬化性組成物とすることができる。この熱硬化性組成物も第二の本発明の1つを構成する。この熱硬化性組成物には、

上述したような各種フィラー、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などが必要に応じて添加されてよい。

なお、第二の本発明の重合体がノボラック型のものである場合には、硬化に際してアルデヒド系化合物などの硬化剤を使用することが好ましい。アルデヒド系化合物としては上述したもの等を使用することができる。

得られる硬化物の性状は、(A)成分であるフェノール末端ビニル系重合体の主鎖骨格や分子量にも依存し、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

第二の本発明の熱硬化性組成物の成形方法には特に限定はないが、硬化物がゴム状を示す場合には、ゴム系液状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましい。このような方法で成形すると強度などの改善された接着剤、シール材、ゴム成形品、ゴム状発泡体などが得られる。一方、硬化物が樹脂状を示す場合には、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法などのフェノール樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましい。以上のような方法で製造される成形体も第二の本発明の1つを構成する。

第二の本発明の熱硬化性組成物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、合板、積層品、各種成形材料、人工大理石、銅張積層板、強化木、フェノール樹脂系フォーム、ファイバーボード又はパーティクルボード用の結合剤、シェルモールド用粘結剤、ブレーキライニング用結合剤、ガラス繊維用結合剤等である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

(製造例1) Br基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr (28.0g、0.20mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(559mL)を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1.00kg)、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル(117g、0.325mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.7mL、1.41g、8.1mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(4.00kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(8.5mL、7.06g、0.041mol)を追加した。

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりBr基末端重合体(重合体[1])を得た。重合体[1]の数平均分子量は19500、分子量分布は1.17であった。

15 (製造例2) フェノール基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成例1

製造例1で得られた重合体[1](50g)、p-ヒドロキシ安息香酸カリウム(1.96g、11.1mmol)、ジメチルアセトアミド(50mL)を100mL反応容器に仕込んだ。窒素気流下、70℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムに通した後、揮発分を減圧留去した。得られた重合体をトルエンに溶解させ、再度活性アルミナカラムに通した後、トルエンを減圧留去することによりフェノール末端ポリ(アクリル酸ブチル)(重合体[2])を得た。重合体1分子あたりに導入された平均のフェノール基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.3個であった。

25 (製造例3) フェノール基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成例2

レゾルシノール(0.56g、5.13mmol)をジメチルアセトアミド10mLに溶解させた後、t-ブトキシカリウム(0.12g、1.03mmol)のt-ブタノール溶液を添加し、攪拌した。製造例1で得られた重合体[1](10g)を添加し、70℃で2時間加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希

積し、活性アルミナカラムに通した後、溶剤を減圧留去した。得られた重合体をトルエンに溶解させ、再度活性アルミナカラムに通した後、トルエンを減圧留去することによりフェノール末端ポリ（アクリル酸ブチル）（重合体〔3〕）を得た。¹H NMR分析により重合体へのフェノール基の導入を確認した。

5

（製造例4）ノボラック型フェノール樹脂の合成

還流冷却管付き500mL三口フラスコ中に、フェノール（76g、0.81mol）、水（10g）、37%ホルムアルデヒド水溶液（54g）およびシュウ酸二水和物（0.70g）を仕込み、30分間加熱還流させた。シュウ酸二水和物（0.70g）を追加し、さらに1時間加熱還流させたのち、水200mLを加えて反応系を冷却した。樹脂相を沈殿させ水相をデカンテーションで分離した。樹脂相を加熱減圧することによりフェノール樹脂を得た。この樹脂を室温まで冷却し、細かく粉砕した。

15

（比較例1）

製造例4で得られたフェノール樹脂100部、ヘキサメチレンテトラミン4部をよく混合し、150℃で15分間加熱することにより硬化させた。得られた硬化物は固くて脆かった。

20

（実施例1）

製造例4で得られたフェノール樹脂100部、製造例3で得られた重合体〔3〕15部、ヘキサメチレンテトラミン4部をよく混合し、150℃で15分間加熱することにより硬化物を得た。この硬化物は比較例1と比較して柔軟性が付与された。

25

（実施例2）

製造例4で得られたフェノール樹脂100部、製造例3で得られた重合体〔3〕100部、ヘキサメチレンテトラミン8部をよく混合し、150℃で3時間加熱することにより硬化物を得た。この硬化物はゴム弾性を有していた。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、主鎖末端にフェノール基を高い比率で有するビニル系重合体と、フェノール樹脂とを含有する熱硬化性組成物は、ゴム弾性などの優れた特性
- 5 を有するフェノール樹脂硬化物を与える。従来公知なフェノール樹脂の問題点である硬化物の脆さを改善することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、
(B) フェノール樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化性組成物。
5
2. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造されるものである請求項1記載の熱硬化性組成物。
3. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合法により製造されるものである請求項1または2に記載の熱硬化性組成物。
10
4. (A) 成分のビニル系重合体は、以下の工程：
(1) 原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を製造し、
15
(2) 前記重合体の末端ハロゲンをフェノール基を有する置換基に変換する；
ことにより得られるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の熱硬化性組成物。
- 20 5. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル酸系モノマーを重合してなるものである請求項1～4のいずれか1項に記載の熱硬化性組成物。
6. (メタ)アクリル酸系モノマーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマーである請求項5記載の熱硬化性組成物。
25
7. (メタ)アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項6記載の熱硬化性組成物。
8. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、スチレン系モノマーを重合してな

るものである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性組成物。

9. (A) 成分のビニル系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が、1.8 未満のものである請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性組成物。

10. (A) 成分のビニル系重合体の数平均分子量が、500 ～ 100,000 の範囲にある請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性組成物。

10

11. 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする成型体。

12. (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも 1 つ有するビニル系重合体と、(C) アルデヒド系化合物とを反応させることにより製造される重合体。

13. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造されるものである請求項 12 記載の重合体。

14. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合法により製造されるものである請求項 12 または 13 に記載の重合体。

15. (A) 成分のビニル系重合体は、以下の工程：

(1) 原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を製造し、

(2) 前記重合体の末端ハロゲンをフェノール基を有する置換基に変換することにより得られるものである請求項 12 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の重合体。

16. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、(メタ) アクリル酸系モノマー

を重合してなるものである請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載の重合体。

17. (メタ) アクリル酸系モノマーは、(メタ) アクリル酸エステルモノマーである請求項 16 記載の重合体。

5

18. (メタ) アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項 17 記載の重合体。

19. (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、スチレン系モノマーを重合してなるものである請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載の重合体。

10

20. (A) 成分のビニル系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が、1.8 未満のものである請求項 12～19 のいずれか 1 項に記載の重合体。

15

21. (A) 成分のビニル系重合体の数平均分子量が、500～100,000 の範囲にある請求項 12～20 のいずれか 1 項に記載の重合体。

22. (C) 成分のアルデヒド系化合物は、ホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒドおよびサリチルアルデヒドからなる群より選択される少なくとも 1 種のものである請求項 12～21 のいずれか 1 項に記載の重合体。

20

23. 請求項 12～22 のいずれか 1 項に記載の重合体を含有することを特徴とする熱硬化性組成物。

25

24. 請求項 23 記載の熱硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする成型体。

25. (A) フェノール基を主鎖末端に少なくとも1つ有するビニル系重合体と、(B) フェノール樹脂と、(C) アルデヒド系化合物とを含有することを特徴とする熱硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G 8/38, 08L 61/06, C08F 4/40, C08G 81/02, C08L 57/10
C08F 4/10, C08F 8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G 8/00-8/38, C08L 1/00-101/14,
C08G 81/00-81/02, C08F 4/00-4/82,
C08F 8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 55-45761, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 31 March, 1980 (31.03.80), Claims; page 8, upper right column; page 4, lower right column, lines 1 to 12 (Family: none)	12, 22-24 1-11, 13-21, 25
A	JP, 7-41535, A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 10 February, 1995 (10.02.95), Claims; Par. Nos. [0021], [0024] (Family: none)	1-25
A	JP, 5-230126, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 September, 1993 (07.09.93), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-25
A	JP, 5-287022, A (Toa Gosei Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-25
A	JP, 4-213303, A (Bayer Aktiengesellschaft), 04 August, 1992 (04.08.92), Claims; Par. No. [0018] & DE, 4003079, A & EP, 442068, A	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 1999 (07.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-51404, A (Herbert Eichenauer), 27 February, 1989 (27.02.89), Claims & DE, 3725848, A & EP, 303087, A & US, 4859731, A	1-25
PA	JP, 11-80249, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims & EP, 845479, A & US, 5852129, A	1-25
PA	WO, 98/47931, A1 (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 29 October, 1998 (29.10.98), Claims	1-25
PA	WO, 99/43719, A1 (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 September, 1999 (02.09.99), Claims	1-25
PA	WO, 99/15567, A1 (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 01 April, 1999 (01.04.99), Claims	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶	C 08 G 8/38	C 08 L 61/06 C 08 F 4/40
	C 08 G 81/02	C 08 L 57/10 C 08 F 4/10
	C 08 F 8/00	
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶	C 08 G 8/00- 8/38	C 08 L 1/00-101/14
	C 08 G 81/00- 81/02	C 08 F 4/00- 4/82
	C 08 F 8/00- 8/50	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996		
日本国公開実用新案公報 1971-1999		
日本国登録実用新案公報 1994-1999		
日本国実用新案登録公報 1996-1999		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 55-45761, A (住友化学工業株式会社) 31.3月.1980(31.03.80)特許請求の範囲, 第8頁右上欄, 第4頁右下欄第1~12行(ファミリーなし)	12, 22-24 1-11, 13-21, 25
A	J P, 7-41535, A (日本石油株式会社) 10.2月.1995(10.02.95) 特許請求の範囲, 段落[0021], 段落[0024](ファミリーなし)	1-25
A	J P, 5-230126, A (新日鐵化学株式会社) 7.9月.1993(07.09.93) 特許請求の範囲, 段落[0020](ファミリーなし)	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.12.99		国際調査報告の発送日 21.12.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-287022, A (東亜合成化学工業株式会社) 2.11月.1993(02.11.93) 特許請求の範囲, 段落[0018](ファミリーなし)	1-25
A	J P, 4-213303, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 4.8月.1992(04.08.92)特許請求の範囲, 段落[0018]&DE, 4003079, A&EP, 442068, A	1-25
A	J P, 1-51404, A (ヘルベルト・アイヘンアウアー) 27.2月.1989(27.02.89) 特許請求の範囲&DE, 3725848, A&EP, 303087, A &US, 4859731, A	1-25
PA	J P, 11-80249, A (鐘淵化学工業株式会社) 26.3月.1999(26.03.99) 特許請求の範囲&EP, 845479, A&US, 5852129, A	1-25
PA	WO, 98/47931, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 29.10月.1998(29.10.98) 特許請求の範囲	1-25
PA	WO, 99/43719, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2.9月.1999(02.09.99) 特許請求の範囲	1-25
PA	WO, 99/15567, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 1.4月.1999(01.04.99) 特許請求の範囲	1-25

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi
Osaka 532-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference R427.MS-145	
International application No. PCT/JP99/05004	International filing date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address 1) YASUTOMI, Yasuo 2) FURUTANI, Shinya 3) MURAKAMI, Kanako Recruit Shin Osaka Bldg. 4F 14-22, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 06-6300-3556
	Facsimile No. 06-6300-3557
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address Chuo Building 4-20, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 06-6300-3556
	Facsimile No. 06-6300-3557
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Y. KUWAHARA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 28 March 2000 (28.03.00)	
International application No. PCT/JP99/05004	Applicant's or agent's file reference R427.MS-145
International filing date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)	Priority date (day/month/year) 14 September 1998 (14.09.98)
Applicant KITANO, Kenichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

03 March 2000 (03.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 R427.MS-145	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/05004	国際出願日 (日.月.年) 14.09.99	優先日 (日.月.年) 14.09.98	
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G 8/38 C08L 61/06 C08F 4/40
 C08G 81/02 C08L 57/10 C08F 4/10
 C08F 8/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G 8/00- 8/38 C08L 1/00-101/14
 C08G 81/00- 81/02 C08F 4/00- 4/82
 C08F 8/00- 8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE
 WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 55-45761, A (住友化学工業株式会社) 31.3月.1980(31.03.80)特許請求の範囲, 第8頁右上欄, 第4頁右下欄第1~12行(ファミリーなし)	12, 22-24 1-11, 13-21, 25
A	J P, 7-41535, A (日本石油株式会社) 10.2月.1995(10.02.95) 特許請求の範囲, 段落[0021], 段落[0024](ファミリーなし)	1-25
A	J P, 5-230126, A (新日鐵化学株式会社) 7.9月.1993(07.09.93) 特許請求の範囲, 段落[0020](ファミリーなし)	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.12.99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-287022, A (東亜合成化学工業株式会社) 2.11月.1993(02.11.93) 特許請求の範囲, 段落[0018](ファミリーなし)	1-25
A	J P, 4-213303, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 4.8月.1992(04.08.92)特許請求の範囲, 段落[0018]&DE, 4003079, A&EP, 442068, A	1-25
A	J P, 1-51404, A (ヘルベルト・アイヘンアウアー) 27.2月.1989(27.02.89) 特許請求の範囲&DE, 3725848, A&EP, 303087, A &US, 4859731, A	1-25
PA	J P, 11-80249, A (鐘淵化学工業株式会社) 26.3月.1999(26.03.99) 特許請求の範囲&EP, 845479, A&US, 5852129, A	1-25
PA	WO, 98/47931, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 29.10月.1998(29.10.98) 特許請求の範囲	1-25
PA	WO, 99/43719, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2.9月.1999(02.09.99) 特許請求の範囲	1-25
PA	WO, 99/15567, A1 (鐘淵化学工業株式会社) 1.4月.1999(01.04.99) 特許請求の範囲	1-25

REC'D 04 DEC 2000

WIPO PCT

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
 (PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 R427. MS-145	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/05004	国際出願日 (日.月.年) 14.09.99	優先日 (日.月.年) 14.09.98	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08G 8/38	C08G 81/02 C08F 8/00	C08L 61/06 C08L 57/10	C08F 4/40 C08F 4/10
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
 この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 03.03.00	国際予備審査報告を作成した日 21.11.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰	4J	9456
電話番号 03-3581-1101 内線		3455	

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-11, 13-21, 25	有
	請求の範囲	12, 22-24	無
進歩性 (I S)	請求の範囲	1-11, 13-21, 25	有
	請求の範囲	12, 22-24	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1-25	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲12, 22-24は、国際調査報告で引用された文献1(J P, 55-45761, A(住友化学工業株式会社)31.3月.1980(31.03.80)特許請求の範囲,第8頁右上欄,第4頁右下欄第1~12行)に記載されているので、新規性を有しない。

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R427.MS-145	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05004	International filing date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)	Priority date (day/month/year) 14 September 1998 (14.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 8/38, 81/02, C08F 8/00, 4/40, 4/10, C08L 61/06, 57/10		
Applicant KANEKA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 March 2000 (03.03.00)	Date of completion of this report 21 November 2000 (21.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05004

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05004

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-11,13-21,25	YES
	Claims	12,22-24	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11,13-21,25	YES
	Claims	12,22-24	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matters of claims 12 and 22-24 do not appear to be novel since they are described in document 1 [JP, 55-45761, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 March, 1980 (31.03.80), the claims, page 8, upper right column, page 4, lower right column, lines 1-12] cited in the ISR.